



①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

①⑫ Off nl gungsschrift  
①⑩ DE 43 08 445 A 1

②① Aktenzeichen: P 43 08 445.1  
②② Anmeldetag: 17. 3. 93  
②③ Offenlegungstag: 22. 9. 94

⑤① Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**A 61 L 15/42**  
A 61 F 13/00  
A 61 F 13/02  
C 08 L 75/04  
C 08 J 9/30  
C 08 G 18/40  
C 08 G 18/16  
B 32 B 27/40  
B 32 B 5/18  
B 01 J 20/26  
B 01 J 20/32  
// C 08 G 18/40, A 61 L  
15/60

DE 43 08 445 A 1

⑦① Anmelder:  
Beiersdorf AG, 20253 Hamburg, DE

⑦② Erfinder:  
Kenndoff, Jochen, Dr., 2104 Hamburg, DE; Sachau,  
Günther, 2085 Quickborn, DE; Lenuck, Vadim, 2000  
Hamburg, DE

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE 41 11 098 A1  
DE 40 26 153 A1  
DE 40 07 668 A1  
DE 37 08 955 A1  
DE 34 09 558 A1  
DE 34 08 050 A1  
DE 33 41 555 A1  
DE 31 45 003 A1  
DD 3 01 058 A7  
US 51 12 618  
US 50 65 752

US 50 64 653  
US 47 73 409  
US 47 73 408  
EP 05 36 875 A1  
EP 00 46 071 A2

⑤④ Wundverbände auf Basis hydrophiler Polyurethangelschäume und Verfahren zu deren Herstellung

⑤⑦ Wundverbände mit einer Polyurethanfolie als Träger und  
einem Polyurethangelschaum aus einem in der Beschrei-  
bung definierten Polyurethangel, einem Wasser absorbie-  
renden Material und einem nichtwäßrigen Schäumungsmi-  
tel und können in der Medizin verwendet werden.

DE 43 08 445 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft auf Trägermaterialien aufgebrachte wäßrige Flüssigkeiten absorbierende und bindende Polyurethangelschäume für medizinische Anwendungen, z. B. Wundverbände wie Wundpflaster und Heftpflaster sowie Verfahren für ihre Herstellung.

Hydrogele sind makromolekulare, natürliche oder synthetische Stoffe, die aufgrund eines hohen Gehaltes an hydrophilen Gruppen in der Lage sind, Wasser absorptiv zu binden. Die Wasseraufnahmekapazität vieler Hydrogele beträgt das Mehrfache des Eigengewichtes der wasserfreien Substanz.

Hydrogele werden in vielfältiger Form in der Medizin eingesetzt. Besonders geeignet sind sie für die Wundversorgung. Sie können Wunden vor der Austrocknung schützen, Wundsekret aufsaugen, als Matrix für Wirkstoffe aller Art dienen und auch als Basis für die Besiedelung mit autologen oder heterologen Hautzellen dienen.

Hydrogele können unter anderem in Form von Schäumen verwendet werden. Schäume zur Versorgung von Hautwunden oder chirurgischen Wunden sind an sich bekannt. Hauptsächlich finden dabei Polyurethanschäume oder Kollagenschäume Verwendung.

Die Hydrogele des Standes der Technik haben jedoch verschiedene Nachteile:

Aufgrund ihrer Hydrophilie sind die meisten in Frage kommenden Stoffe wasserlöslich. Dies ist meist unerwünscht, weil derartige Produkte nicht formstabil sind. Außerdem lösen sich derartige Produkte in unerwünschter Weise am Einsatzort auf und stehen dann für den vorgesehenen Zweck nicht mehr zur Verfügung.

Andere Produkte zeichnen sich durch starke Polymervernetzung aus. Dadurch werden zwar manche der Nachteile der genannten Stoffklasse vermieden; die Quellbarkeit dieser Stoffe ist jedoch weitgehend eingeschränkt oder verloren.

Auch selbstklebende Gelschäume sind an sich bekannt. Diese lassen sich zwar im allgemeinen recht gut auf der Haut fixieren, haben aber meistens den Nachteil, daß ihre Wasseraufnahmekapazität und Wasserrückhaltevermögen stark eingeschränkt sind.

Weiterhin sind hydrophile Schäume aus Polyurethangelen bekannt. Die PCT-Anmeldung WO-88/01878 beschreibt selbstklebende Polyurethanschäume bzw. Polyurethanschäume, welche unter anderem einpolymerisierte Methacrylate enthalten können. Die Herstellung dieser Schaumgele erfolgt jedoch durch Zusatz von Wasser.

Polyurethangele auf der Basis einer Polyurethanmatrix und höhermolekularen Polyolen werden auch in EP-B-0 057 839 beschrieben. Selbsthaftende Flächegebilde aus Polyurethangelen sind aus EP-B-0 147 588 bekannt. Die in diesen beiden letztgenannten Schriften offenbarten Polyurethangele sind ungeschäumt. Die selbstklebenden Gele haben Isocyanatkennzahlen von 15 bis 70 (EP 147 588).

Hieraus geht hervor, daß die OH-Funktionalität stets im deutlichen Überschuß vorliegt.

In der EP-B-57839, die keine selbsthaftenden medizinischen Heftpflaster, sondern wirkstoffhaltige Gelmassen oder Abform- oder Eingußmassen zum Gegenstand hat, wurde das Schäumen solcher Massen mit Luft bereits erwähnt.

Die Patentanmeldung EP 0 453 286 beschreibt superabsorbierende Schaumkompositionen. Das Schäumen wird hier durch die Anwesenheit von Wasser, gegebenenfalls durch zusätzliche niedrig siedende organische Lösungsmittel erreicht.

EP 0 196 364 beschreibt hydrophile Polyurethanschäume, die mit wasserabsorbierenden Polymeren auf Basis eines Copolymers der Acrylsäure und Kaliumacetat gefüllt sein können und für medizinische Zwecke gedacht sind. Das Polyurethan wird auf Basis von MDI hergestellt. Der eingesetzte Polyether hat eine Mindestfunktionalität von 2 Hydroxylgruppen, bevorzugt jedoch 2 bis 3 Hydroxylgruppen. Das Verhältnis NCO/OH ist stöchiometrisch. Damit ist eine Variation der Eigenschaften nur sehr begrenzt möglich. Außerdem handelt es sich nicht um ein gelförmiges Polyurethan. Geschäumt kann mit Druckluft oder mit anderen, nicht mit dem Isocyanat reagierenden Gasen oder mit Hilfe von niedrig siedenden Lösungsmitteln werden. Die Mischung von Absorber mit Polyetherpolyol erfolgt etwa im Verhältnis 3 : 1. Der Schaum hat klebende Eigenschaften, die durch aluminisiertes Vlies gänzlich unterdrückt werden müssen, um zur Wundbehandlung eingesetzt werden zu können.

Es war nun Aufgabe der Erfindung, Wundverbände wie Wundpflaster und Heftpflaster mit Hydrogelschäumen für die Wundversorgung zu entwickeln, die gegenüber dem Stand der Technik weniger Absorber enthalten, eine zusätzliche Entklebungsschicht grundsätzlich nicht benötigen sowie eine höhere Eigenschaftsflexibilität bezüglich des Kleb- und Saugverhaltens aufweisen. Je nach Anwendungsgebiet sollte das geschäumte Material unterschiedliche Selbstklebeeigenschaften besitzen, z. B. um auf die Erfordernisse unterschiedlich empfindlicher Hauttypen besser eingehen zu können. Eine Haftung auf der feuchten Wundoberfläche soll nicht stattfinden. Ein weiteres Ziel ist, unterschiedliches Saugverhalten einstellen zu können, um damit auf spezielle Anforderungen spezifischer Wundtypen besser eingehen zu können. Die aufgesaugte Flüssigkeit soll auch unter leichtem Druck in der Wundauflage gehalten werden. Die Flüssigkeit soll zusätzlich möglichst senkrecht zur Wundfläche angesaugt und nicht in der Fläche verteilt werden, um z. B. Mazerationen an empfindlichen Wundrändern zu vermeiden. Weiterhin soll vor allem bei dünnen Schaumschichten die hohe Flexibilität der selbstklebenden Schäume genutzt werden, um auch den Sitz in Problemzonen zu gewährleisten.

Diese Aufgabe wird gelöst durch Wundverbände, die eine Polyurethanfolie als Träger und darauf aufgebrachte hydrophile Polyurethangelschäume umfassen, die erhältlich sind aus

1. einem Polyurethangel, welches

(A) 25—62 Gew.-%, vorzugsweise 30—60 Gew.-%, besonders bevorzugt 40—57 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus (A) und (B), eines kovalent vernetzten Polyurethans als hochmolekulare Matrix und (B) 75—38 Gew.-%, vorzugsweise 70—40 Gew.-%, besonders bevorzugt 60—43 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus (A) und (B) einer oder mehrerer in der Matrix durch Nebenvalenzkräfte fest gebunde-

nen Polyhydroxylverbindungen mit einem mittleren Molekulargewicht zwischen 1000 und 12 000, vorzugsweise zwischen 1500 und 8000, besonders bevorzugt zwischen 2000 und 6000, und einer mittleren OH-Zahl zwischen 20 und 112, vorzugsweise zwischen 25 und 84, besonders bevorzugt zwischen 28 und 56, als flüssigem Dispersionsmittel, wobei das Dispersionsmittel im wesentlichen frei ist an Hydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht unter 800, vorzugsweise unter 1000, besonders bevorzugt unter 1500, sowie gegebenenfalls

(C) 0—100 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus (A) und (B), an Füll- und/oder Zusatzstoffen enthält, und welches erhältlich ist durch Umsetzung einer Mischung von

a) einem oder mehreren Polyisocyanaten,

b) einer oder mehreren Polyhydroxylverbindungen mit einem mittleren Molekulargewicht zwischen 1000 und 12 000, und einer mittleren OH-Zahl zwischen 20 und 112,

c) gegebenenfalls Katalysatoren oder Beschleunigern für die Reaktion zwischen Isocyanat- und Hydroxylgruppen sowie gegebenenfalls,

d) aus der Polyurethanchemie an sich bekannten Füll- und Zusatzstoffen,

wobei diese Mischung im wesentlichen frei ist von Hydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht unter 800, die mittlere Funktionalität der Polyisocyanate ( $F_I$ ) zwischen 2 und 4 liegt, die mittlere Funktionalität der Polyhydroxylverbindung ( $F_P$ ) zwischen 3 und 6 beträgt und die Isocyanatkennzahl ( $K$ ) der Formel

$$K = \frac{300 \pm X}{(F_I \cdot F_P) - 1} + 7$$

$$(F_I \cdot F_P) - 1$$

gehört, in welcher  $X \leq 120$ , vorzugsweise  $X \leq 100$ , besonders bevorzugt  $X \leq 90$  ist und die Kennzahl  $K$  bei Werten zwischen 15 und 70 liegt, wobei die angegebenen Mittelwerte von Molekulargewicht und OH-Zahl als Zahlenmittel zu verstehen sind,

2. einem Wasser absorbierenden Material und

3. einem im wesentlichen nichtwäßrigen Schäumungsmittel.

Der Polyurethangelschaum dient als Wundauflage. Wundverbände gemäß der Erfindung sind auch Wundpflaster und Heftpflaster.

Die erfindungsgemäßen Polyurethane können aus den an sich aus der Polyurethanchemie bekannten Ausgangsverbindungen nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden, wie sie z. B. in DE-OS 31 03 499, DE-OS 31 03 500 und EP 147 588 beschrieben werden. Wesentlich ist jedoch, daß bei der Auswahl der gebildeten Komponenten die oben definierten Bedingungen eingehalten werden, da sonst anstelle von selbsthaftenden Gelen klebfreie, elastische Gele erhalten werden.

Erfindungsgemäß bevorzugte Polyhydroxylverbindungen sind Polyetherpolyole, wie sie in den obengenannten deutschen Offenlegungsschriften ausführlich genannt sind.

Als Polyisocyanatkomponente sind sowohl (cyclo)aliphatische als auch aromatische Isocyanate geeignet. Bevorzugte (cyclo)aliphatische Polyisocyanate sind 1,6-Hexamethylen-diisocyanat sowie dessen Biurete und Trimerisate bzw. hydrierte Diphenylmethandiisocyanat ("MDI")-Typen. Bevorzugte aromatischen Polyisocyanate sind solche, die durch Destillation erhalten werden, wie MDI-Gemische aus 4,4'- und 2,4'-Isomeren oder 4,4'-MDI, sowie Toluylen-diisocyanat ("TDI")-Typen. Die (cyclo)aliphatischen und die aromatischen Isocyanate können aufgrund von Modifizierungen, z. B. Biuretisierung, Trimerisierung oder Präpolymerisierung, auch höherfunktionelle Anteile beinhalten.

Die Diisocyanate können insbesondere z. B. aus der Gruppe der unmodifizierten aromatischen oder aliphatischen Diisocyanate oder aber aus durch Präpolymerisierung mit Aminen, Polyolen oder Polyetherpolyolen gebildeten modifizierten Produkten gewählt werden. Bevorzugt sind 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, oder aber aus durch Präpolymerisierung mit Polyolen oder Polyetherpolyolen gebildete modifizierte Produkte. Als sehr günstig hat sich beispielsweise durch Präpolymerisierung mit Tripropylenglycol verflüssigtes 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan erwiesen.

Bevorzugt werden ein oder mehrere Polyetherpolyole verwendet, die durch Anlagerung von Propylenoxid und gegebenenfalls Ethylenoxid an übliche Startermoleküle erhältlich sind und wie sie z. B. in EP 147 588 beschrieben sind.

Bevorzugte Polyether-Polyole sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt. Sie wurden durch Anlagerung von Propylenoxid und gegebenenfalls Ethylenoxid an die angegebenen Startermoleküle in an sich bekannter Weise hergestellt.

|    | Polyol<br>Nr. | Propylen-<br>oxid<br>% | Ethylen-<br>oxid<br>% | Starter-<br>molekül | OH-<br>Zahl | OH-<br>Funktio-<br>nalität |
|----|---------------|------------------------|-----------------------|---------------------|-------------|----------------------------|
| 5  |               |                        |                       |                     |             |                            |
|    | 1             | 80                     | 20                    | PET                 | 36          | 4                          |
| 10 | 2             | 100                    | -                     | Sorbit              | 46          | 6                          |
|    | 3             | 73                     | 27                    | Sorbit              | 30          | 6                          |
|    | 4             | 45                     | 55                    | TMP                 | 56          | 3                          |
| 15 | 5             | 100                    | -                     | PET                 | 72          | 4                          |
|    | 6             | 100                    | -                     | TMP                 | 56          | 3                          |
|    | 7             | 90                     | 10                    | Sorbit              | 83          | 6                          |
| 20 | 8             | 100                    | -                     | EDA                 | 61          | 4                          |
|    | 9             | 83                     | 17                    | TMP                 | 35          | 3                          |
|    | 10            | 100                    | -                     | PET                 | 45          | 4                          |

PET = Pentaerythrit

TMP = Trimethylolpropan

EDA = Ethylendiamin

Die Startermoleküle für die Polyetherpolyole sind z. B. Pentaerythrit, Sorbit, Trimethylolpropan oder Ethylendiamin.

Besonders vorteilhaft werden die Katalysatoren oder Beschleuniger gewählt aus der Gruppe bestehend aus

- Organischen Säuren, insbesondere p-Toluolsulfonsäure, n-Butylphosphorsäure,
- Organozinnverbindungen, einschließlich deren Salze organischer und anorganischer Säuren, insbesondere Zinnaphthenat, Zinnbenzoat, Dibutylzinndioctoat, Dibutylzinndiacetat, Zinn-II-ethylhexoat und Dibutylzinndiethylhexoat,
- Eisensalzen höherer Fettsäuren, insbesondere Eisenstearat,
- Aminen, zum Beispiel Isophorondiamin, Methylendianilin, Imidazole,
- tertiären Aminen, insbesondere Trialkylamine, wobei die Alkylreste jeweils vorteilhaft 2—6 Kohlenstoffatome haben.

Erfindungsgemäß werden die Ausgangskomponenten so gewählt, daß im gelbildenden Reaktionsgemisch die mittlere NCO-Funktionalität zwischen 2 und 4, die mittlere Polyol-Funktionalität zwischen 3 und 6 und die Isocyanatkennzahl zwischen 15 und 70, vorzugsweise zwischen 18 und 55, besonders bevorzugt zwischen 20 und 45, liegen.

Die Polyurethan-Gelschäume können gegebenenfalls aus der Polyurethan-Chemie an sich bekannte Zusatzstoffe enthalten, wie z. B. Füllstoffe und Kurzfasern auf anorganischer oder organischer Basis, Metallpigmente, oberflächenaktive Substanzen oder flüssige Streckmittel wie Substanzen mit einem Siedepunkt von über 150°C.

Als anorganische Füllstoffe seien beispielsweise Schwerspat, Kreide, Gips, Kieserit, Soda, Titandioxid, Ceroxid, Quarzsand, Kaolin, Ruß und Mikrohohlkugeln genannt.

An organischen Füllstoffen können z. B. Pulver auf Basis von Polystyrol, Polyvinylchlorid, Harnstoff-Formaldehyd und Polyhydrazodicarbonamid eingesetzt werden. Als Kurzfasern kommen z. B. Glasfasern von 0,1—1 mm Länge oder Fasern organischer Herkunft, wie z. B. Polyester- oder Polyamidfasern, in Frage. Metallpulver, wie z. B. Eisen- oder Kupferpulver, können ebenfalls bei der Gelbildung mitverwendet werden. Um den erfindungsgemäßen Gelen die gewünschte Färbung zu verleihen, können die bei der Einfärbung von Polyurethanen an sich bekannten Farbstoffe oder Farbpigmente auf organischer oder anorganischer Basis verwendet werden, wie z. B. Eisenoxid- oder Chromoxidpigmente. Pigmente auf Phthalocyanin- oder Monoazo-Basis. Als oberflächenaktive Substanzen seien z. B. Cellulosepulver, Aktivkohle und Kieselsäurepräparate genannt.

Als flüssige Streckmittel können beispielsweise Ethylstearat, Laurinsäurehexylester, Isopropylmyristat, Isopropylpalmitat oder Dodecylsulfonsäureester verwendet werden.

Weiterhin können als flüssige Streckmittel auch höhermolekulare Polyole eingesetzt werden, deren Hydroxylgruppen verethert, verestert oder urethanisiert sind, sowie Paraffinöle und Silikonöle.

Der Gehalt an Füllstoffen und Streckmitteln in dem Gel kann vorzugsweise bis zu 50 Gew. -%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gels, betragen.

Zur Modifizierung der Hafteigenschaften der Gele können gegebenenfalls Zusätze von polymeren Vinylverbindungen, Polyacrylaten und sonstigen in der Klebstoff-Technik üblichen Copolymeren bzw. auch Klebemittel auf Naturstoffbasis bis zu einem Gehalt von 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Gelmasse, zugegeben werden.

Die Füll- und Zusatzstoffe können auch aus den üblichen Substanzklassen gewählt werden. Insbesondere sind vorteilhaft Farbstoffe, Pigmente Lichtschutzmittel, Konservierungsmittel, Duftstoffe, antimikrobiell wirksame Substanzen, sonstige Wirkstoffe wie beispielsweise kühlend wirkende Substanzen (z. B. Menthol) oder solche, die die Durchblutung fördern oder ein Wärmegefühl erzeugen.

Bevorzugte Wasser absorbierende Materialien sind als Superabsorber bekannte Wasser absorbierende Salze von Polyacrylaten und deren Copolymeren, insbesondere die Natrium- oder Kaliumsalze. Sie können unvernetzt oder vernetzt sein und sind auch als Handelsprodukte erhältlich. Insbesondere sind solche Produkte geeignet, wie sie in der DE-A-37 13 601 offenbart werden und auch Superabsorber der neuen Generation mit nur noch geringen Anteilen an austrockenbarem Wasser und hohem Quellvermögen unter Druck.

Bevorzugte Produkte sind schwach vernetzte Polymerisate auf der Basis Acrylsäure/Natriumacrylat. Solche Natriumpolyacrylate sind als Favor 922-SK (Chemische Fabrik Stockhausen GmbH, Deutschland) erhältlich.

Weitere Absorber, z. B. Carboxymethylcellulose und Karaya sind ebenfalls geeignet.

Die Gewichtsmenge des Wasser absorbierenden Materials kann z. B. bis zum 1,5fachen der Gewichtsmenge der Polyhydroxyverbindung betragen. Bevorzugt beträgt die Gewichtsmenge des Wasser absorbierenden Materials 24 bis 67 Gew.-%, vorteilhaft auch 28 bis 62 Gew.-%, insbesondere 31 bis 58 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Polyhydroxylverbindung.

Das Wasser absorbierende Material liegt vorzugsweise in fein gemahlener Form vor, insbesondere wenn dünne Schichtschichten gewünscht werden. Die Teilchengröße der Wasser absorbierenden Materialien, d. h. der Durchmesser des überwiegenden Anteils der Teilchen dieses Materials liegt vorzugsweise unter 300 µm, bevorzugt unter 200 µm, besonders bevorzugt aber unter 100 µm, insbesondere unter 1 µm. Bevorzugt beträgt die Teilchengröße 0,01 bis 100 µm.

Als nichtwäßriges Schäumungsmittel können wasserfreie oder weitgehend wasserfreie, vorzugsweise inerte Gase oder niedrig siedende Lösungsmittel verwendet werden, die sich dann in den Polyurethangelschäumen in fein verteilter Form befinden. Es können auch Gemische dieser Schäumungsmittel verwendet werden. Besonders bevorzugt werden Luft, Stickstoff oder Kohlendioxid oder Gemische dieser Gase, insbesondere aber Stickstoff. Eine zusätzliche Schäumung durch einen Wasserzusatz ist nicht erforderlich. Geeignete Lösungsmittel sind niedrigsiedende Lösungsmittel wie Ester, Ketone, Alkane und chlorierte Kohlenwasserstoffe, z. B. Alkylacetate wie Ethylacetat oder Trichlorfluormethan, Dichlordifluormethan, Methylenchlorid sowie die Treibgas-Ersatzstoffe.

Der Schäumungsgrad läßt sich durch die eingearbeiteten Mengen an Schäumungsmittel variieren. So läßt sich die Dichte des Schaumes auf Werte von etwa 0,15–1,1 g/cm<sup>3</sup> einstellen. Dieser Dichtebereich ist für die Wundbehandlung geeignet. Je nach Bedarf sind unterschiedliche Dichten einstellbar. So kann beispielsweise ein Schaum hergestellt werden, der sehr schnell wäßrige Flüssigkeiten aufsaugt. Hierfür besonders geeignet sind Schaumdichten von 0,30 bis 0,65 g/cm<sup>3</sup>, insbesondere aber von 0,45 bis 0,6 g/cm<sup>3</sup> (a).

Für ein Schaumprodukt mit hoher Absorptionskapazität aber nur mäßig schnellem Ansaugverhalten sind Schaumdichten von 0,6 bis 0,9 g/cm<sup>3</sup>, insbesondere aber von 0,65 bis 0,8 g/cm<sup>3</sup> vorteilhaft (b).

Für Produkte mit langsamen Ansaugverhalten sind bei hoher Kapazität Dichten von 0,8 bis 1,0 g/cm<sup>3</sup>, insbesondere von 0,85 bis 0,95 g/cm<sup>3</sup> gut geeignet (c).

Vorzugsweise sind alle verwendeten Ausgangsstoffe wasserfrei oder weitgehend wasserfrei oder als großtechnische Produkte wasserarm. Geeignet sind aber auch wasserhaltige Stoffe, in denen das Wasser so gebunden ist, daß es nicht reagiert.

Vorteilhaft sind die erfindungsgemäßen Schäume erhältlich aus

20–95 Gew.-% Polyhydroxylverbindung,

1–30 Gew.-% Polyisocyanat,

1–60 Gew.-% Superabsorber,

0,0001–10 Gew.-% Beschleuniger

und dem nichtwäßrigen Schäumungsmittel in einer Menge, die Dichten von 0,15 bis 1,1 g/cm<sup>3</sup> ergibt, insbesondere den vorstehend angegebenen Dichten, je nachdem, welches Saugverhalten erwünscht ist.

Bevorzugt sind daher die erfindungsgemäßen Schäume erhältlich aus

55–85 Gew.-% Polyhydroxylverbindung,

2–15 Gew.-% Polyisocyanat,

5–40 Gew.-% Superabsorber,

0,001–1 Gew.-% Beschleuniger

und dem nichtwäßrigen Schäumungsmittel in einer solchen Menge, daß

(a) Dichten von 0,30 bis 0,65 g/cm<sup>3</sup>, insbesondere aber 0,45 bis 0,6 g/cm<sup>3</sup> oder

(b) Dichten von 0,6 bis 0,9 g/cm<sup>3</sup>, insbesondere aber 0,65 bis 0,8 g/cm<sup>3</sup> oder

(c) Dichten von 0,8 bis 1,0 g/cm<sup>3</sup>, insbesondere aber 0,85 bis 0,95 g/cm<sup>3</sup> erhalten werden.

Diesen Dichtebereichen entsprechen die vorstehend unter (a)–(c) angegebenen Eigenschaften.

Zahlenwerte für die Schäumungsmittelmengen sind selbst in weiten Grenzen nicht sinnvoll anzuzeigen, da diese stets in direkter Abhängigkeit von der beispielsweise pro Minute ausgestoßenen Menge an zu schäumendem Material stehen, außerdem Dichteschwankungen des zu schäumenden Materials eingehen, sowie Löslichkeits- bzw. Ausgasungsphänomene in Abhängigkeit von den Rohstoffqualitäten produktionsbedingt möglich sind.

Daher ist grundsätzlich durch Ausprobieren die Dichte einzustellen, was bei geeigneter technischer Ausrüstung innerhalb von Minuten erfolgen kann und dem Fachmann keine Schwierigkeiten bereitet.

Vorteilhaft ist es, Gewichts-Verhältnisse von Polyhydroxylverbindung : Polyisocyanat von (5—35) : 1 zu wählen, insbesondere etwa (10—25) : 1. Die Topfzeit als Maß für die Verarbeitbarkeit dieser Massen liegt zwischen 0,5 und 30 Minuten.

Die eingesetzten Polyetherpolyole können beispielsweise Handelsprodukte sein wie Levagel VP SN 100 und als Diisocyanate haben sich Handelsprodukte wie Desmodur PF, Desmodur N 100, IPDI und Desmodur W als geeignet erwiesen (Handelsprodukte der Bayer AG).

Für die Beschleuniger, so das Dibutylzinndilaurat, ist Desmorapid Z/SN, für Zinn-II-ethylhexoat Desmorapid SO ein vorteilhaftes Handelsprodukt (Bayer AG).

Gegenstand der Erfindung ist auch das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethanschäume, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man

1. die vorstehend unter 1. genannten und definierten Komponenten (A), (B) und (C) sowie a), b), c), und d) des Polyurethanegeles,
2. ein Wasser absorbierendes Material und
3. ein nichtwäßriges Schäumungsmittel

vereinigt und miteinander mischt und schäumt, wobei Gase während des Vermischens eingebracht, insbesondere eingerührt oder eingeschlagen werden und eingebrachte Lösungsmittel durch Verdampfen in der Masse die Schäumung bewirken, wozu die Masse gegebenenfalls erwärmt wird.

Die Erwärmung erfolgt vorzugsweise in dem sich gegebenenfalls anschließenden Härtingsprozeß, insbesondere bei Temperaturen von 200 bis 140°C und Zeiten von 24 Stunden bis zu einigen Sekunden.

Die Herstellung der Gele kann insbesondere gemäß EP 147 588 auf verschiedene Weise erfolgen.

Man kann z. B. nach dem one-shot- oder dem Prepolymer-Verfahren arbeiten. Beim one-shot Verfahren werden alle Komponenten, d. h. Polyole, Di- und/oder Polyisocyanate, die Isocyanat-Polyadditionsreaktion beschleunigende Katalysatoren und gegebenenfalls Füll- und Zusatzstoffe und die übrigen Komponenten auf einmal zusammengegeben und intensiv miteinander vermischt.

Beim Prepolymer-Verfahren sind zwei Arbeitsweisen möglich. Entweder stellt man zunächst ein Isocyanat-Prepolymer her, indem man einen entsprechenden Anteil der Polyolmenge mit der gesamten, für die Gelbildung vorgesehenen Isocyanatmenge umsetzt, und fügt dann dem erhaltenen Prepolymer die restliche Menge an Polyol sowie gegebenenfalls Füll- und Zusatzstoffe und die übrigen Komponenten zu und mischt intensiv. Oder man setzt die gesamte, für die Gelbildung vorgesehene Menge an Polyol mit einem Teil der Isocyanatmenge zu einem Hydroxyl-Prepolymer um und mischt anschließend die restliche Menge an Isocyanat zu.

Eine erfindungsgemäß besonders vorteilhafte Arbeitsweise ist eine Variante aus dem one-shot-Verfahren und dem Hydroxyl-Prepolymer-Verfahren. Hierbei werden das Polyol bzw. Polyolgemisch, gegebenenfalls die Füll- und Zusatzstoffe und die übrigen Komponenten des Katalysator und zwei verschiedene Diisocyanate in einem Schuß zusammengegeben und intensiv vermischt, wobei ein Diisocyanat aliphatischer Natur ist. Man kann davon ausgehen, daß durch die stark unterschiedliche Reaktivität der beiden Diisocyanate zunächst ein Hydroxylprepolymer entsteht, das sodann innerhalb von Minuten mit dem anderen Diisocyanat unter Gelbildung reagiert.

Bei diesen Verfahrensweisen kann die Förderung, Dosierung und Mischung und Schäumung der Einzelkomponenten und der übrigen Komponenten oder Komponentengemische mit den für den Fachmann in der Polyurethan-Chemie an sich bekannten Vorrichtungen erfolgen.

Das Schäumen mit einem nichtwäßrigen Schäumungsmittel vorzugsweise durch Einrühren oder Einschlagen von Luft ist an sich bekannt, bietet aber hier im speziellen besondere Vorteile:

Die erfindungsgemäßen, vorteilhaften Polyurethanegele können so leicht schwach klebend und gut auf sich selbst haftend bis hin zu sehr gut klebend durch Variationen des Verhältnisses von Polyhydroxylverbindung zur Isocyanat gesteuert werden. Durch Erniedrigung der zugegebenen Isocyanatmenge, bezogen auf die Polyhydroxylverbindung erhöht sich die Klebkraft und durch Erhöhung der zugegebenen Isocyanatmenge verringert sich die Klebkraft. Diese exakte Steuerung ist in einfacher Weise nur dann möglich, wenn im wesentlichen wasserfrei gearbeitet wird. Der Grund hierfür liegt in der extrem hohen Wasserabsorptionsfähigkeit der Superabsorber, da zugesetztes Wasser, das für den Schäumungsprozeß zur Verfügung stehen muß, in einer unkontrollierten Weise dem Prozeß entzogen werden kann und wird, so daß es ungleich schwieriger ist, die Produkteigenschaften gezielt einzustellen.

Die erfindungsgemäßen Wundverbände mit dem erfindungsgemäßen Schaummaterial erfüllen alle gestellten Anforderungen.

Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäßen Gelschäume die Eigenschaft, daß sie im feuchten Wundmilieu klebende Eigenschaften vollständig verlieren. Außerdem ist es leicht möglich, ein schnelles, mittleres oder langsames Ansaugen bei hoher Aufnahmekapazität zu erhalten. Der Schaum ist dabei schwach oder stark selbstklebend, so daß er gut unterschiedlichen Hauttypen angepaßt werden kann. Sehr wichtig ist, daß das aufgesaugte Material praktisch nicht in der Fläche der Wundauflage verteilt wird.

Die Schäume können nach einer vorteilhaft etwa 0,5—30 Minuten messenden Topfzeit zu flächigen Gebilden

ausgegossen oder ausgestrichen werden. Auf diese Weise sind Schaumdicken von 0,015 mm bis 15 cm problemlos erreichbar. Die Stärke des Materials ist wiederum abhängig vom Einsatzzweck: soll pro Flächeneinheit viel Flüssigkeit aufgenommen werden, so wird ein entsprechend dickes Schaummaterial gestrichen. Ist nur ein geringfügiges Flüssigkeitsvolumen pro Flächeneinheit zu versorgen sind auch sehr dünne Schichten ausreichend. Der Freiheitsgrad "Dicke" ist erforderlich, da die aufgenommene Flüssigkeit im wesentlichen senkrecht zur Wundoberfläche aufgesaugt wird und nicht in der Fläche verteilt wird. Durch den Einsatz von fein gemahlenem Absorber sind beim Verstreichen dünne Masseaufträge bis zu 10 g/m<sup>2</sup> gut herstellbar. Es ist aber auch möglich und vorteilhaft, Gegenstände aus den erfindungsgemäßen Hydrogelschäumen anzufertigen, welche nicht flächig, sondern ausgeprägt raumfüllend sind, beispielsweise durch übliche Gußverfahren.

Die entstehenden Schäume sind offenporige Schäume. Es ist also nicht notwendig, sie durch Schnittverfahren in solche umzuwandeln.

Vorteilhaft können die erfindungsgemäßen Hydrogelschäume nach an sich bekannten Verfahren auf den flächigen Träger aufgetragen werden.

Erfindungsgemäß lassen sich als Träger Polyurethanfolien einsetzen, da hierbei die hohe Flexibilität der Polyurethanhydrogelschäume durch das flexible Trägermaterial nicht behindert wird und somit auch im Gelenkbereich gut haftet. Solche Polyurethanfolien sind bekannt und im Handel erhältlich.

Sehr vorteilhaft kommen durch die offenporige Schaumstruktur auch Wasserdampfdurchlässigkeiten und Luftdurchlässigkeiten der eingesetzten Trägermaterialien zum Tragen, die die an sich gegebenen Durchlässigkeiten für Wasserdampf und Luft der Polyurethanhydrogele erhalten, so daß auch die Durchlässigkeit des reinen Trägers erreicht wird. Auch hier ist daher durch Variation z. B. der Foliendicke und -art eine gezielte Steuerung dieser Eigenschaften möglich.

Die erfindungsgemäßen Polyurethangelschäume haben Selbstklebeeigenschaften, insbesondere auf Haut. Sehr stark klebende Schaumgele kleben angenehm auf der Haut und lassen sich schmerzfrei von normaler Haut abziehen.

Für extrem empfindliche Haut sind hingegen schwach klebende Schäume herstellbar, die ein ausreichendes Haftvermögen besitzen, so daß sie haften und leicht fixiert werden können. Hautschäden auch bei extrem empfindlicher Haut werden dabei nicht beobachtet.

Die erfindungsgemäßen Folien können eine hohe Flexibilität aufweisen, da das Schaumgel diese Eigenschaften auch besitzt. Außerdem wird die gute Hautverträglichkeit der Klebegele genutzt. Besonders vorteilhaft werden mikroporöse Polyurethanfolien eingesetzt, da diese Folien besondere Eigenschaften besitzen. Diese Folien sind vorzugsweise keimdicht. Ihre Luft- und Wasserdampfdurchlässigkeit ist variabel. So zeigt z. B. eine Polyurethanfolie mit einer Stärke von etwa 35 µm eine Wasserdampf- und Luftdurchlässigkeit von 3500g/m<sup>2</sup>/24 Stunden. Die Wasserdampfdurchlässigkeit einer 25 µm starken Folie beträgt 6500g/m<sup>2</sup>/24 Stunden. Eine 50 µm starke Folie weist eine Wasserdampfdurchlässigkeit von 2100g/m<sup>2</sup>/24 Stunden auf. Diese Folientypen sind zudem alle hochflexibel, so daß die hohe Flexibilität der Gelschaummassen gut zur Geltung kommt.

Ein bevorzugter Wundverband gemäß der Erfindung umfaßt eine Polyurethanfolie, die mit einer erfindungsgemäßen Polyurethangelschaum-Schicht versehen ist. Die Dicke dieser Schaumgelschicht kann 0,1–10 mm betragen, vorzugsweise jedoch 0,5–6 mm und besonders bevorzugt 2–4 mm und kann so mit der gewünschten Kapazität abgestimmt werden. Die Schaumdichte kann 0,25 bis 0,7 g/cm<sup>3</sup> betragen, bevorzugt 0,3 bis 0,65 g/cm<sup>3</sup>, insbesondere jedoch 0,45 bis 0,6 g/cm<sup>3</sup>. Die Flüssigkeitsaufnahme erfolgt sehr rasch. Innerhalb von 90 Minuten werden vorzugsweise 10 bis 60 g Wasser/g Schaumgel, besonders bevorzugt 15 bis 50 g Wasser/g Schaumgel, insbesondere aber 20 bis 40 g Wasser/g Schaumgel aufgenommen. Die Gesamtaufnahmekapazität beträgt vorzugsweise mindestens 20 g Wasser/g Schaumgel, insbesondere mindestens 30 g Wasser/g Schaumgel und besonders bevorzugt mindestens 40 g Wasser/g Schaumgel. Die Polyurethangelschaumschicht besitzt nur schwache oder sehr geringe Selbstklebeeigenschaften. So kann die Klebkraft bis 0,8 N/cm (gemessen auf Stahl) betragen, bevorzugt 0,06 bis 0,6 N/cm (Stahl) besonders bevorzugt 0,1 bis 0,5 N/cm (Stahl).

Je nach Qualität der eingesetzten Rohstoffe wird hier, bezogen auf die eingesetzte Gewichtsmenge an Polyhydroxylverbindungen vorzugsweise 4,7–6,9 Gew.-%, bevorzugt 5,0–6,4 Gew.-%, insbesondere aber 5,4–5,9 Gew.-% an Isocyanat als Vernetzer zugesetzt.

Der Gewichtsanteil an Polyhydroxylverbindungen, bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Rohstoffe, kann zwischen 60 und 80 Gew.-%, bevorzugt zwischen 63 und 77 Gew.-%, insbesondere aber zwischen 65 und 75 Gew.-% liegen.

Der Gewichtsanteil an Superabsorber, bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Rohstoffe, kann zwischen 20 und 40 Gew.-%, bevorzugt zwischen 23 und 37 Gew.-%, insbesondere aber zwischen 25 und 35 Gew.-% betragen.

Dieser Wundverband ist für sehr empfindliche Haut geeignet, wobei die Hautoberfläche in Teilbereichen zerstört sein kann und extrem viel Sekret absondert. Eine deutliche Verteilung der Sekrete über den Wundrand oder Feuchtbereich hinaus findet nicht statt. Eine Fixierung kann beispielsweise zusätzlich mit nichtklebenden Fixierungshilfsmitteln erfolgen.

Besonders wichtig für die Anwendung ist, daß sich das Material in einem Stück entfernen läßt. Aufgrund seiner niedrigen Klebkraft findet es zudem auch bei stark geschädigter Haut ein ideales Einsatzgebiet.

Auch an stark behaarten Körperpartien ist das Material hervorragend einsetzbar, da es sich im wesentlichen ohne Ausreißen der Haare abziehen läßt und sich sogar nahezu schmerzfrei entfernen läßt, da Haare beim Abziehen des Materials nur vorübergehend schwach mitgezogen werden.

Ein weiterer bevorzugter Wundverband gemäß der Erfindung umfaßt eine Polyurethanfolie, die mit einer erfindungsgemäßen Polyurethangelschaum-Schicht versehen ist, deren Dicke 0,05 bis 3 mm betragen kann, bevorzugt 0,1 bis 2 mm beträgt, insbesondere jedoch 0,2 bis 1,5 mm beträgt. Die Schaumdichte kann 0,55 bis 0,9 g/cm<sup>3</sup> betragen, bevorzugt 0,6 bis 0,85 g/cm<sup>3</sup>, insbesondere aber 0,65 bis 0,8 g/cm<sup>3</sup>. Die Flüssigkeitsaufnahme

erfolgt ebenfalls rasch. Innerhalb von 90 Min. werden vorzugsweise 5 bis 50 g Wasser/g Schaumgel, besonders bevorzugt 7 bis 40 g Wasser/g Schaumgel und insbesondere 10 bis 30 g Wasser/g Schaumgel aufgenommen. Die Gesamtaufnahmekapazität beträgt vorzugsweise mindestens 15 g Wasser/g Gelschaum, insbesondere mindestens 25 g Wasser/g Schaumgel und besonders bevorzugt mindestens 40 g Wasser/g Schaumgel. Die Polyurethangelschaum-Schicht besitzt gute Selbstklebeeigenschaften. So kann die Klebkraft 0,3 bis 2,5 N/cm (gemessen auf Stahl) betragen, bevorzugt 0,5 bis 2 N/cm (Stahl) und besonders bevorzugt 0,6 bis 1,7 N/cm betragen. Trotz dieser auf Stahl gemessenen niedrigen Klebkraftwerte klebt das Material ausgezeichnet auf intakter Haut. Die hervorragenden, zusätzlichen Eigenschaften, die für den schwach klebenden Schaum aufgeführt waren, gelten auch für diese stärker klebende Schaumvariante.

Je nach Qualität der eingesetzten Rohstoffe werden hier, bezogen auf die eingesetzte Gewichtsmenge an Polyhydroxylverbindung vorzugsweise 4,4–6,4 Gew.-%, bevorzugt 4,6–6,1 Gew.-%, insbesondere aber 5,0–5,6 Gew.-% des Isocyanats zugesetzt.

Der Gewichtsanteil an Polyhydroxylverbindungen, bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Rohstoffe, kann zwischen 60 und 80 Gew.-%, bevorzugt zwischen 63 und 77 Gew.-%, insbesondere aber zwischen 65 und 75 Gew.-% liegen.

Der Gewichtsanteil an Superabsorber, bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Rohstoffe, kann zwischen 20 und 40 Gew.-%, bevorzugt zwischen 23 und 37 Gew.-%, insbesondere aber zwischen 25 und 35 Gew.-% betragen.

Der Wundverband haftet gut im Bereich der Gelenke, insbesondere der Hand, da er sehr flexibel ist.

Ein dritter bevorzugter Wundverband entspricht dem vorstehend beschriebenen, stärker selbstklebenden Verband, besitzt aber vorzugsweise eine Schaumgelschicht mit einer Dicke von 0,01 bis 1 mm, insbesondere 0,05 bis 0,7 mm und besonders bevorzugt 0,1 bis 0,5 mm. Die übrigen Merkmale und Eigenschaften entsprechen den vorstehenden Angaben für den stärker selbstklebenden Verband. Der besonders dünne und flexible Wundverband dient dazu, das Verschmieren austretender Restmengen von Wundsekreten zu verhindern und er hat damit z. B. die Funktion einer Schutzabdeckung. Da diese Abdeckung wasserdicht ist, macht auch ein kurzzeitiger Kontakt mit Wasser keine Probleme.

Für die drei vorstehenden Wundverbände werden Polyurethanfolien mit Dicken von 10–100 µm bevorzugt.

Als erfindungsgemäße Träger des Polyurethanschaumgels sind wasserdichte, dabei aber wasserdampfdurchlässige, flexible Polyurethanfolien besonders bevorzugt. Dies gilt insbesondere für die vorstehend beschriebenen bevorzugten Wundverbände.

Derartige Folien können z. B. hergestellt sein aus Polyesterpolyolen und/oder Polyetherpolyolen und/oder anderen Polyolverbindungen mit einer Mindestfunktionalität von 2, die mit aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanaten in reiner oder präpolymerisierter Form und einer Mindestfunktionalität von 2 vernetzt sind.

Solche Folien haben vorzugsweise Dicken von 5–200 µm, bevorzugt 10 bis 100 µm, besonders bevorzugt 15 bis 70 µm. Die Werte für die Wasserdampfdurchlässigkeit betragen vorzugsweise 500 bis 10 000 g/m<sup>2</sup>/24 h, bevorzugt 700 bis 7000 g/m<sup>2</sup>/24 h, insbesondere aber 1000 bis 5000 g/m<sup>2</sup>/24 h.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung der selbsthaftenden Flächengebilde auf Basis von mit Polyurethan-Gelschäumen beschichteten Trägern. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man die oben definierten Schäume oder zur Schaumgelbildung befähigten Reaktionsgemische auf die Oberfläche eines Trägermaterials aufbringt, z. B. nach Direktverfahren oder Umkehrverfahren durch Gießen oder Rakeln, wobei die Oberfläche mit dem gelbildenden Reaktionsgemisch gegebenenfalls nur teilweise bedeckt wird. Die Schichtdicke des Gelschaumes kann z. B. 0,01 mm bis 150 mm betragen, je nachdem – wie zuvor beschrieben – welche Saugkapazität pro Flächeneinheit erwünscht ist.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Flächengebilde kann kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen. Die Arbeitsweise hängt von den vorgegebenen, mit einer Haftschrift zu versehenen Flächengebilden ab. Wenn man bereits zugeschnittene Trägermaterialien vorliegen hat, ist oftmals eine diskontinuierliche Arbeitsweise vorteilhaft. Die kontinuierliche Arbeitsweise empfiehlt sich bei der Beschichtung von Trägermaterialien, die in endloser Form, z. B. als Rollenware, vorliegen. Der Auftrag der Schaum-Haftschrift auf das Trägermaterial kann dabei direkt oder nach dem Umkehrverfahren erfolgen. Das Reaktionsgemisch läßt sich bei den genannten Verfahren auch, bevor es durch die Reaktion erstarrt, rakeln.

Obwohl die Kohäsion der erfindungsgemäßen Schäume gut ist, kann eine Nachbehandlung der erfindungsgemäßen Schäume und Flächengebilde durch die Bestrahlung mit Gammastrahlen, wodurch die Kohäsion in der Gelschicht verbessert werden kann, vorteilhaft sein.

Obwohl es, wie erwähnt, möglich ist, die Hafteigenschaften der erfindungsgemäßen Schäume zu steuern, so daß die erhaltenen Schäume oder die damit beschichteten Träger gut selbstklebend sein können, können sie vorteilhaft auf einer der beiden oder auch beiden Großflächen mit einer üblichen Selbstklebemasse beschichtet werden.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Polyurethangelschäume oder der damit hergestellten selbsthaftenden Flächengebilde mit Trägern aus Polyurethanfolien als Wundverbände.

Sie können beispielsweise dazu dienen, Oberflächenwunden oder chirurgische Wunden zu versorgen. Außerdem sind sie als Blasenpflaster geeignet. Sie schützen durch ihre Polsterwirkung die intakte Hautblase, z. B. bei Verbrennungen, und decken die Wundfläche ab, wenn sich die Blase geöffnet hat.

Im Rahmen der vorliegenden Anmeldung sind, soweit nicht anders angegeben, alle Mengen und Prozentangaben auf das Gewicht und die Gesamtzusammensetzung der Zubereitung bezogen.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne daß aber beabsichtigt ist, die Erfindung auf diese Beispiele zu beschränken.



## Beispiele

Die folgenden Reaktionskomponenten werden in einem kommerziell verfügbaren Schaummischkopf mit kommerziell verfügbaren Dosiereinrichtungen zusammengeführt und in diesem innig vermischt. Dann wird die Masse auf ein silikonisiertes Papier gestrichen und mit einer Polyurethanfolie eingedeckt. Anschließend läßt man die Masse bei 80° C ausreagieren. Zur Untersuchung der Eigenschaften wird das Trennpapier entfernt.

## Beispiel 1

|                                    |         |
|------------------------------------|---------|
| Polyetherpolyol (Levigel VPSN 100) | 100 kg  |
| Superabsorber (Favor SAB 922-SK)   | 38 kg   |
| Dibutylzinndilaurat                | 0.02 kg |
| Diisocyanat (Desmodur PF)          | 5.7 kg  |

Stickstoff, so daß eine Dichte von 0,52 g/cm<sup>3</sup> erhalten wird. Hierzu sind etwa 180–230 l Stickstoff geeignet. Schwankungen treten auf, da herstellungsbedingt Teilmengen des Stickstoffs ausgasen können.

Es resultiert ein schwach klebender, offenporiger Schaum. Das Material kann nach 90 Minuten etwa 35 g Wasser pro Gramm seines Eigengewichts aufnehmen. Die Klebkraft auf Stahl beträgt etwa 0,3 N/cm. Die Schichtdicke beträgt ca. 3 mm. Die Flüssigkeit wird im wesentlichen vertikal angesaugt und praktisch nicht zur Seite abgeführt.

Der Schaum kann zusätzlich fixiert werden. Die Wasserdampfdurchlässigkeit beträgt ca. 1/3 der ursprünglichen Wasserdampfdurchlässigkeit von rund 6500 g/m<sup>2</sup>/24 h der Polyurethanfolie. Die Foliendicke beträgt etwa 25 µm. Die Folie ist im Handel erhältlich (Rexham PU 77).

## Beispiel 2

|                                    |         |
|------------------------------------|---------|
| Polyetherpolyol (Levigel VPSN 100) | 100 kg  |
| Superabsorber (Favor SAB 922-SK)   | 38 kg   |
| Dibutylzinndilaurat                | 0.02 kg |
| Diisocyanat (Desmodur PF)          | 5.3 kg  |

Stickstoff, so daß eine Dichte von 0,71 g/cm<sup>3</sup> erhalten wird. Hierzu sind etwa 80–130 l Stickstoff geeignet. Schwankungen treten auf, da herstellungsbedingt Teilmengen des Stickstoffs ausgasen können.

Es resultiert ein auf Haut gut klebender, offenporiger Schaum. Das Material kann nach 90 Minuten etwa 17 g Wasser pro Gramm seines Eigengewichts aufnehmen. Die Klebkraft auf Stahl beträgt um 1,1 N/cm. Die Schichtdicke beträgt ca. 0,75 mm.

Die Schichtdicke der Polyurethanfolie (Rexham PU 77) liegt bei etwa 25 µm und weist eine Wasserdampfdurchlässigkeit von etwa 6500 g/m<sup>2</sup>/24 h auf. Sie reduziert sich durch Aufbringen der Masse um etwa 60%.

## Beispiel 3

|                                    |         |
|------------------------------------|---------|
| Polyetherpolyol (Levigel VPSN 100) | 100 kg  |
| Superabsorber (Favor SAB 922-SK)   | 38 kg   |
| Dibutylzinndilaurat                | 0.02 kg |
| Diisocyanat (Desmodur PF)          | 5.3 kg  |

Stickstoff, so daß eine Dichte von 0,66 g/cm<sup>3</sup> erhalten wird. Hierzu sind etwa 100 bis 150 l Stickstoff geeignet. Schwankungen treten auf, da herstellungsbedingt Teilmengen des Stickstoffs ausgasen können.

Man erhält einen sehr gut auf Haut klebenden Schaum. Die Klebkraft auf Stahl wird zu etwa 0,6 N/cm bestimmt. Die Wasseraufnahme beträgt ca. 13 g Wasser/g Probe. Es wurde eine Polyurethanfolie von 50 µm Dicke mit einer Wasserdampfdurchlässigkeit von 2100 g/m<sup>2</sup>/24 h verwendet (Rexham 91i). Die Schichtdicke beträgt 0,2 mm.

Werden in den vorstehenden Beispielen erfindungsgemäß statt Stickstoff andere Gase wie Luft oder Gasgemische oder Kohlendioxid verwendet, so erhält man entsprechende Ergebnisse.

Mit den vorstehend beschriebenen Schäumen und den schaumbeschichteten Trägern erhält man hervorragend saugfähige Wundpflaster und Wundverbände.

## Patentansprüche

1. Wundverbände, umfassend eine Polyurethanfolie als Träger und darauf aufgebrachte hydrophile Polyurethangelschäume, die erhältlich sind aus
  1. einem Polyurethangel, welches

(A) 25—62 Gew.-%, vorzugsweise 30—60 Gew.-%, besonders bevorzugt 40—57 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus (A) und (B), eines kovalent vernetzten Polyurethans als hochmolekulare Matrix und

(B) 75—38 Gew.-%, vorzugsweise 70—40 Gew.-%, besonders bevorzugt 60—43 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus (A) und (B) einer oder mehrerer in der Matrix durch Nebenvalenzkräfte fest gebundenen Polyhydroxylverbindungen mit einem mittleren Molekulargewicht zwischen 1000 und 12 000, vorzugsweise zwischen 1500 und 8000, besonders bevorzugt zwischen 2000 und 6000, und einer mittleren OH-Zahl zwischen 20 und 112, vorzugsweise zwischen 25 und 84, besonders bevorzugt zwischen 28 und 56, als flüssigem Dispersionsmittel, wobei das Dispersionsmittel im wesentlichen frei ist an Hydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht unter 800, vorzugsweise unter 1000, besonders bevorzugt unter 1500, sowie gegebenenfalls

(C) 0—100 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus (A) und (B), an Füll- und/oder Zusatzstoffen enthält, und welches erhältlich ist durch Umsetzung einer Mischung von

a) einem oder mehreren Polyisocyanaten,

b) einer oder mehreren Polyhydroxylverbindungen mit einem mittleren Molekulargewicht zwischen 1000 und 12 000, und einer mittleren OH-Zahl zwischen 20 und 112,

c) gegebenenfalls Katalysatoren oder Beschleunigern für die Reaktion zwischen Isocyanat- und Hydroxylgruppen sowie gegebenenfalls

d) aus der Polyurethanchemie an sich bekannten Füll- und Zusatzstoffen,

wobei diese Mischung im wesentlichen frei ist von Hydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht unter 800, die mittlere Funktionalität der Polyisocyanate ( $F_I$ ) zwischen 2 und 4 liegt, die mittlere Funktionalität der Polyhydroxylverbindung ( $F_P$ ) zwischen 3 und 6 beträgt und die Isocyanatkennzahl ( $K$ ) der Formel

$$K = \frac{300 \pm X}{(F_I \cdot F_P) - 1} + 7$$

$$(F_I \cdot F_P) - 1$$

gehört, in welcher  $X \leq 120$ , vorzugsweise  $X \leq 100$ , besonders bevorzugt  $X \leq 90$  ist und die Kennzahl  $K$  bei Werten zwischen 15 und 70 liegt, wobei die angegebenen Mittelwerte von Molekulargewicht und OH-Zahl als Zahlenmittel zu verstehen sind,

2. einem Wasser absorbierenden Material und

3. einem im wesentlichen nichtwäßrigen Schäumungsmittel.

2. Wundverband gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyurethangel

(A) 30—60 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus (A) und (B), des kovalent vernetzten Polyurethans und

(B) 70—40 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus (A) und (B), der Polyhydroxylverbindungen als flüssiges Dispersionsmittel enthält.

3. Wundverband gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyurethangel

(A) 40—57 Gew.-%, bezogen auf die Summe (A) und (B), des kovalent vernetzten Polyurethans und

(B) 30—43 Gew.-%, bezogen auf die Summe (A) und (B), der Polyhydroxylverbindungen als flüssiges Dispersionsmittel enthält.

4. Wundverband gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyhydroxylverbindungen Polyetherpolyole sind.

5. Wundverband nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Diisocyanate gewählt werden aus der Gruppe der unmodifizierten aromatischen oder aliphatischen Diisocyanate, beispielsweise 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, und der durch Präpolymerisierung mit Polyolen oder Polyetherpolyolen gebildeten, modifizierten Produkte, beispielsweise des durch Präpolymerisierung mit Tripropylenglycol verflüssigten 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethans.

6. Wundverband nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschleuniger gewählt werden aus der Gruppe bestehend aus,

— Organischen Säuren, insbesondere p-Toluolsulfonsäure, n-Butylphosphorsäure,

— Organozinnverbindungen, einschließlich deren Salze organischer und anorganischer Säuren, insbesondere Zinnaphthenat, Zinnbenzoat, Dibutylzinndioctoat, Dibutylzinndiacetat, Zinn-II-ethylhexoat und Dibutylzinndiaethylhexoat,

— Eisensalzen höherer Fettsäuren, insbesondere Eisenstearat,

— Aminen, zum Beispiel Isophorondiamin, Methylendianilin, Imidazole,

— tertiären Aminen, insbesondere Trialkylamine, wobei die Alkylreste jeweils vorteilhaft 2—6 Kohlenstoffatome haben.

7. Wundverband gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Wasser absorbierende Material ein Superabsorber ist.

8. Wundverband gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die nichtwäßrigen Schäumungsmittel Stickstoff, Luft oder Kohlendioxid oder Gemische dieser Gase sind.

9. Wundverband gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyurethangelschaum erhältlich ist aus

20—95 Gew.-% Polyhydroxylverbindung,  
1—30 Gew.-% Polyisocyanat,  
1—60 Gew.-% Superabsorber,  
0.0001—10 Gew.-% Beschleuniger

5

und dem nichtwäßrigen Schäumungsmittel in einer Menge, die Dichten von 0,15 bis 1,1 g/cm<sup>3</sup> ergibt.

10. Wundverband gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyurethangelschaum erhältlich ist aus

10

55—85 Gew.-% Polyhydroxylverbindung,  
2—15 Gew.-% Polyisocyanat,  
5—40 Gew.-% Superabsorber,  
0.001—1 Gew.-% Beschleuniger

15

und dem nichtwäßrigen Schäumungsmittel in einer Menge, die Dichten von 0,3 bis 1,0 g/cm<sup>3</sup> ergibt, insbesondere Dichten von 0,30 bis 0,65 g/cm<sup>3</sup>, 0,6 bis 0,9 g/cm<sup>3</sup> oder 0,8 bis 1,0 g/cm<sup>3</sup>.

11. Verfahren zur Herstellung der Wundverbände gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man

1. die vorstehend unter 1. genannten und definierten Komponenten (A), (B) und (C) sowie a), b), c), und d) des Polyurethaneles,
2. ein Wasser absorbierendes Material und
3. ein nichtwäßriges Schäumungsmittel

20

vereinigt und miteinander mischt und schäumt und auf eine Polyurethanfolie aufträgt.

25

12. Verwendung der Wundverbände gemäß Anspruch 1 in der Medizin, insbesondere als Heftpflaster, Wundpflaster oder Blasenpflaster.

13. Wundverband gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Gewichtsmenge des Wasser absorbierenden Materials 24—67 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht der Polyhydroxylverbindung, beträgt.

14. Wundverbände gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Schaumdichte 0,3 bis 0,65 g/cm<sup>3</sup>, 0,6 bis 0,9 g/cm<sup>3</sup> oder 0,8 bis 1,0 g/cm<sup>3</sup> beträgt.

30

15. Wundverband gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

- die Dicke der Schaumgelschicht 0,1—10 mm beträgt,
- die Schaumdichte 0,25 bis 0,7 g/cm<sup>3</sup> beträgt,
- die Wasseraufnahme in 90 min 10—60 g Wasser/g Schaumgel beträgt,
- die Gesamtaufnahmekapazität mindestens 20 g/Wasser/g Schaumgel beträgt und
- die Klebkraft bis 0,8 N/cm (gemessen auf Stahl), beträgt.

35

16. Wundverband gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

- die Dicke der Schaumgelschicht 0,05—3 mm beträgt,
- die Schaumdichte 0,55 bis 0,9 g/cm<sup>3</sup> beträgt,
- die Wasseraufnahme in 90 min 5—50 g Wasser/g Schaumgel beträgt,
- die Gesamtaufnahmekapazität mindestens 15 g/Wasser/g Schaumgel beträgt und
- die Klebkraft bis 0,3—2,5 N/cm (gemessen auf Stahl), beträgt.

40

beträgt.

17. Wundverband gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

45

- die Dicke der Schaumgelschicht 0,01—1 mm beträgt,
- die Schaumdichte 0,55 bis 0,9 g/cm<sup>3</sup> beträgt,
- die Wasseraufnahme in 90 min 5—50 g Wasser/g Schaumgel beträgt,
- die Gesamtaufnahmekapazität mindestens 15 g/Wasser/g Schaumgel beträgt und
- die Klebkraft bis 0,3—2,5 N/cm (gemessen auf Stahl), beträgt.

50

55

60

65

- Leerseite -